

明 細 書

転写シート

技術分野

- [0001] 本発明は、記録画像を形成した後、衣類などの被転写体(例えば、濃色の被転写体)にその記録画像を転写して転写画像を形成するのに適した転写シート及び記録画像の形成方法に関する。

背景技術

- [0002] Tシャツなどの布地や、陶器、プラスチック製品などの表面へのマーク・ロゴや画像印刷は、通常、スクリーン印刷を主体とする各種印刷法により行われている。しかし、これらの印刷法では、高価な印刷用原版を作成する必要がある。そのため、少部数の印刷は、コストの点から不向きであるだけでなく、原版の作製に長時間を要するため、迅速に印刷することが困難である。これらの問題を解消するため、最近、インクジェットプリンターやカラー複写機などを用いて、予め、支持層及び転写層を有する転写シートに画像を記録し、この転写シートの記録画像を衣類などの被転写体へ熱転写する方法が知られている。このような方法に用いる転写シートは、被転写体の種類によらず鮮明な画像が形成できる必要があり、例えば、濃色の被転写体であっても鮮明な画像が形成できることが要求される。
- [0003] 例えば、特開2001-232936号公報(特許文献1)には、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子を含む転写層とで構成されるシートであって、前記ホットメルト接着性粒子が、吸油量50ml/100g以上で、かつ多孔質の第1のホットメルト接着性粒子を含むインクジェットプリンター用転写シートが開示されている。しかし、このシートでは、着色した被転写体(特に、青色、黒色等の濃色又は低明度の被転写体)に記録画像を形成すると、記録画像が不鮮明となる。
- [0004] 特開2002-248875号公報(特許文献2)には、基材と、この基材に対して剥離可能な転写層とで構成されているシートであって、転写層が少なくともホットメルト接着性樹脂及び隠蔽剤を含有する転写シートが開示されている。この文献には、正画像型転写シートとして、基材と、この基材に対して剥離可能な転写層とで構成されたシ

ートであって、転写層が、少なくともホットメルト接着性樹脂を含む接着層と、この接着層の上に形成され、かつバインダー樹脂及び染料定着剤を含む受像層とで構成されており、接着層及び受像層のうち少なくとも一方の層に白色隠蔽剤が含まれている転写シートが記載されている。しかし、このシートでは、白色隠蔽性が低く、隠蔽性を向上させるために、隠蔽剤の割合を多くすると、伸び率や強度の機械的特性が低下し、転写シートとしての取扱い性や転写後の被転写体の風合いが充分でない。

特許文献1:特開2001-232936号公報(請求項1)

特許文献2:特開2002-248875号公報(請求項1、請求項14、段落番号[0079][0088])

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明の目的は、高い隠蔽性を有するとともに、伸び率や強度などの機械的特性の高い転写シート及び記録画像の形成方法を提供することにある。

[0006] 本発明の他の目的は、濃色又は低い明度の被転写体に対して鮮明に記録画像を形成できるとともに、転写シートとしての取扱い性、熱転写された被転写体の風合いにも優れる転写シート及び記録画像の形成方法を提供することにある。

[0007] 本発明のさらに他の目的は、高いインク吸収性及びインク定着性を有し、耐水性及び耐洗濯性などの耐久性に優れるとともに、粒子の脱落や剥離などがなく、転写層の安定性が高い転写シート及び記録画像の形成方法を提供することにある。

[0008] 本発明の別の目的は、被転写体の形状や材質に拘わらず、被転写体に鮮明な画像を形成できる転写シート及び記録画像の形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、転写シートの転写層を、特定の接着層と隠蔽層とで構成し、その破断点伸度を30%以上にするることにより、高い隠蔽性を有するとともに、伸び率や強度などの機械的特性も高い転写シートが得られることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明の転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能な転写層とで構成された転写シートであって、転写層が、基材の一方の面に形成された接着層

と、この接着層の上に形成され、かつ隠蔽剤及び架橋性基を有していてもよいバインダー樹脂を含む隠蔽層とで構成されており、転写層の破断点伸度が30%以上である。転写層の破断点伸度は、例えば、30〜200%程度であってもよい。前記隠蔽層は、白色顔料[平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下(例えば、 $0.05\sim2\mu\text{m}$ 程度)の酸化チタンなど]及びイソシアネート基を有していてもよいウレタン系樹脂で構成されていてもよい。前記隠蔽層において、隠蔽剤とバインダー樹脂との割合(重量比)は、前者/後者=30/70〜90/10(特に35/65〜80/20)程度である。前記転写シートは、隠蔽層側から測定した白色度(L値)が88以上であってもよい。前記接着層は、ウレタン系樹脂(例えば、軟化点 $70\sim180^{\circ}\text{C}$ のウレタン系樹脂など)、ポリアミド系樹脂、オレフィン系樹脂(例えば、融点 $70\sim120^{\circ}\text{C}$ のオレフィン系樹脂など)などのホットメルト接着性樹脂で構成されていてもよく、特に、軟化点 $70\sim120^{\circ}\text{C}$ のウレタン系樹脂と、軟化点 120°C を超えて 180°C 以下のウレタン系樹脂との組み合わせで構成されていてもよい。前記転写シートにおいて、接着層及び隠蔽層の各層に、少なくともウレタン系樹脂が含まれていてもよい。前記転写シートは、隠蔽層の上に受像層が形成されていてもよい。前記受像層は、例えば、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂などの軟質樹脂で構成されていてもよい。また、前記受像層は、少なくともウレタン系樹脂粒子(例えば、ウレタン樹脂粒子、ポリウレタン尿素樹脂粒子など)で構成されていてもよく、さらにホットメルト接着性粒子(例えば、ポリアミド系樹脂粒子など)を含んでいてもよい。このような樹脂粒子を含む受像層において、受像層が所定の加熱温度で形成されるとともに、ウレタン系樹脂粒子が、前記加熱温度を超える軟化点を有し、かつホットメルト接着性粒子が、前記加熱温度以下の融点を有していてもよい。さらに、樹脂粒子を含む受像層は、少なくとも多孔質樹脂粒子で構成されていてもよい。このような樹脂粒子を含む受像層において、さらにバインダー樹脂及び染料定着剤(特に脂肪族染料定着剤)を含み、かつ各成分の割合が、バインダー樹脂100重量部に対して、ウレタン系樹脂粒子10〜10000重量部、ホットメルト接着性粒子10〜10000重量部、染料定着剤1〜200重量部程度であってもよい。このような樹脂粒子を含む受像層が形成された転写層はインクジェット記録方式で画像を形成するのに適している。受像層が形成されたシートにおいても、接着層、隠蔽層及び受

像層の各層に、少なくとも同系統の樹脂（特にウレタン系樹脂）が含まれていてもよい。隠蔽層と受像層との間には、アンカー層が形成されていてもよい。前記アンカー層がカチオン性樹脂（特にカチオン性ウレタン系樹脂）で構成されていてもよい。前記転写シートは、予め画像が記録された記録シートの転写により画像を形成可能であってもよい。この転写シートは、記録シートに対して転写層の表面が離型性を有していてもよい。また、前記記録シートは、昇華性又は熱溶融転写性の画像を予め記録していてもよい。これらの転写シートは、着色した被転写体への転写による画像形成に用いてもよい。

- [0011] 本発明には、前記転写シートと、予め画像が形成された記録シートとで構成された転写画像形成用セットも含まれる。
- [0012] また、本発明には、基材の一方の面に、この基材に対して剥離可能な接着層を形成した後、この接着層の上に隠蔽層を形成する前記転写シートの製造方法も含まれる。
- [0013] さらに、本発明には、前記転写シートから基材を剥離する工程と、接着層と被転写体とを接触させて、被転写体に転写層を転写する工程とを含む画像形成方法であって、前記転写層に画像を記録することにより、被転写体に画像を形成する方法も含まれる。

発明の効果

- [0014] 本発明では、特定の接着層と隠蔽層とを組み合わせることで転写層の破断伸度が一定の範囲に調整されているため、高い隠蔽性を有するとともに、伸び率や強度などの機械的特性の高い転写シートが得られる。このシートは、濃色又は低い明度の被転写体に対して鮮明に記録画像を形成できるとともに、転写シートとしての取扱い性、熱転写された被転写体の風合いにも優れる。特に、ウレタン系樹脂粒子を含む受像層を形成すると、高いインク吸収性及びインク定着性を有し、耐水性及び耐洗濯性などの耐久性に優れるとともに、粒子の脱落や剥離などがなく、転写層の安定性が高い。さらに、被転写体の形状や材質に拘わらず、被転写体に鮮明な画像を形成できる。

発明の詳細な説明

- [0015] 本発明の転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能な転写層とで構成され

ている。

[0016] [基材]

基材としては、接着層に対して剥離可能である限り、不透明、半透明や透明な基材が使用できる。基材としては、通常、離型性基材、例えば、離型処理紙(離型紙)、離型処理していてもよい合成紙、化学繊維紙、プラスチックフィルムなどが挙げられる。

[0017] 離型処理紙(離型紙)を構成する紙類としては、例えば、紙(印刷用紙、包装用紙、薄葉紙など)が挙げられる。紙類は、ポリプロピレン、ポリスチレンなどによるラミネート加工や表面塗工などの各種加工が施されていてもよい。

[0018] 合成紙としては、ポリプロピレン、ポリスチレンなどを用いた各種合成紙などが挙げられる。

[0019] 化学繊維紙としては、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維などの化学繊維を原料とした各種化学繊維紙が挙げられる。

[0020] プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、種々の樹脂(熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂)が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂(ポリプロピレンなどのポリC₂₋₄オレフィン系樹脂など)、セルロース誘導体(酢酸セルロースなどのセルロースエステルなど)、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレート、又はこれらのコポリエステルなど)、ポリアミド系樹脂(ポリアミド6、ポリアミド6/6など)、ビニルアルコール系樹脂(ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体など)などが挙げられる。これらのフィルムのうち、通常、オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などが使用され、特に、機械的強度、耐熱性、作業性などの点からポリエステル(特にポリエチレンテレフタレートなど)が好ましい。

[0021] 基材の厚みは、用途に応じて選択でき、通常、10〜250 μm 、好ましくは15〜200 μm 、さらに好ましくは20〜150 μm 程度である。

[0022] 離型性は、慣用の方法、例えば、離型剤(ワックス、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、シリコンオイルなど)で基材を処理したり、基材に含有さ

せることにより付与できる。紙の場合は、例えば、目止め処理(例えば、クレイコートなど)をした後、離型剤(例えば、シリコンオイルなど)で被覆することにより離型性を付与できる。プラスチックフィルムには、必要に応じて、安定剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤など)、滑剤、結晶核剤、充填剤、顔料などの慣用の添加剤を添加してもよい。

[0023] [転写層]

転写層は、基材の少なくとも一方の面(特に、基材の一方の面)に形成された接着層と、この接着層の上に形成され、かつ隠蔽剤及び架橋性基を有していてもよいバインダー樹脂を含む隠蔽層とで構成されている。前記隠蔽層の上には、さらに受像層が形成されていてもよい。さらに、前記隠蔽層と前記受像層との間に、さらにアンカー層が形成されていてもよい。

[0024] (接着層)

接着層は、基材に対して剥離可能であり、少なくともホットメルト接着性樹脂で構成されている。ホットメルト接着性樹脂としては、熱接着性を有する樹脂である限り、特に制限されず、例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ゴムなどが挙げられる。これらのホットメルト接着性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ホットメルト接着性樹脂は、通常、水不溶性である。ホットメルト接着性樹脂は、末端に反応性基(カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、シリル基等)を有する反応性ホットメルト接着性樹脂であってもよい。これらのホットメルト接着性樹脂のうち、熱転写性および耐久性(耐洗濯性など)を付与する点から、ウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂が好ましい。

[0025] (1)ウレタン系樹脂

熱接着性のウレタン系樹脂としては、例えば、ジイソシアネート成分と、ジオール成分との反応により得られる熱可塑性ウレタン系樹脂や熱可塑性エラストマーが例示できる。ウレタン系樹脂は、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤や架橋剤として使用してもよい。

[0026] ジイソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート(例えば、フェニレンジイソシ

アネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、トルイジンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなど)、芳香脂肪族ジイソシアネート(例えば、キシリレンジイソシアネートなど)、脂環式ジイソシアネート(例えば、イソホロンジイソシアネートなど)、脂肪族ジイソシアネート(例えば、プロピレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど)などが例示できる。ジイソシアネート成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジイソシアネート成分は、アダクト体であってもよく、必要によりトリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分と併用してもよい。

[0027] ジオール成分としては、例えば、脂肪族ジオール(例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの C_{2-10} アルカンジオールなど)、脂環式ジオール(例えば、水添ビスフェノールA、水添キシリレングリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなど)、芳香族ジオール(例えば、ビスフェノールA、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、キシリレングリコールなど)などの低分子量ジオールの他、ポリエーテルジオール(例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコールなど)、ポリエステルジオール[前記ジオール成分又はポリエーテルジオールと、ジカルボン酸又はその反応性誘導体(低級アルキルエステル、酸無水物)との反応生成物や、ラクトンからの誘導体など]、ポリカーボネートジオール[例えば、前記低分子量ジオールとジアルキルカーボネート(ジメチルカーボネートなどのジ C_{1-6} アルキルカーボネートなど)との反応生成物など]などが例示できる。

[0028] ポリエステルジオールにおいて、ジカルボン酸には、例えば、脂肪族ジカルボン酸(例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの C_{4-14} 脂肪族ジカルボン酸など)、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸(例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など)などが含まれる。これらのジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸は、必要によ

り、トリメリット酸などの多価カルボン酸と併用してもよい。ラクトンには、例えば、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトンなどが含まれる。これらのラクトンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0029] これらのジオール成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジオール成分は、必要により、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどのポリオールと併用してもよい。

[0030] ウレタン系樹脂は、必要により多価アミン類などの鎖伸長剤又は架橋剤で、架橋又は変性されていてもよい。例えば、前記多価アミン類によって変性されたポリウレタン尿素樹脂であってもよく、前記多価アミン類を鎖伸長剤として使用して、ウレタン系樹脂を熱可塑性エラストマーとしてもよい。熱可塑性ウレタン系エラストマーとしては、例えば、脂肪族ポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとし、短鎖グリコールのポリウレタン単位をハードセグメントとするエラストマーなどが例示できる。

[0031] 多価アミン類としては、例えば、ヒドラジン、脂肪族ジアミン(例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなど)、芳香族ジアミン(例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなど)、脂環族ジアミン[例えば、水添キシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミンなど]などが挙げられる。これらの多価アミン類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0032] これらのウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0033] ウレタン系樹脂としては、ポリエステル型ウレタン系樹脂、ポリカーボネート型ウレタン系樹脂、ポリエーテル型ウレタン系樹脂などのウレタン樹脂や、ポリウレタン尿素樹脂などが挙げられ、これらのウレタン系樹脂のうち、特に、黄変が少ない点から、ポリエステル型ウレタン系樹脂、ポリカーボネート型ウレタン系樹脂が好ましく、特に脂肪族ポリエステル型ウレタン系樹脂、脂肪族ポリカーボネート型ウレタン系樹脂、又はこれらの組み合わせが好ましい。

[0034] さらに、柔軟性などの点から、脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上(例えば、75重量%以上)含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系

樹脂(例えば、1, 4-ブタンジオールなどのC₂₋₆ アルカンジオールと、アジピン酸などのC₄₋₁₂ 脂肪族ジカルボン酸、及びイソフタル酸又はフタル酸との反応により得られるポリエステルジオールや前記ラクトンから誘導されるポリエステルジオールを用い、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートと反応させたウレタン樹脂など)、これらのポリエステル型ウレタン系樹脂に対応するポリウレタン尿素樹脂が好ましい。

[0035] これらの中でも、小さい引張強度で高い伸び率を発揮する点から、特に、ウレタン系樹脂(ポリエステル型ウレタン系樹脂、ポリカーボネート型ウレタン系樹脂など)が好ましい。

[0036] ウレタン系樹脂は、有機溶媒溶液、水溶液、水性エマルジョンとして用いてもよい。ウレタン系樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、ウレタン系樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、ウレタン系樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基などのイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、ウレタン系樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。このような分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基が導入されたウレタン系樹脂は、ジイソシアネート成分と、遊離のカルボキシル基又は3級アミノ基を有するジオール(特に高分子ジオール)成分との反応により得られるウレタン系樹脂で構成される。なお、前記遊離のカルボキシル基を有するジオール(特に高分子ジオール)は、例えば、ジオール成分と、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸又はその無水物(例えば、無水ピロメリット酸などの4塩基酸無水物など)や、スルホン酸基を有する多価カルボン酸(スルホイソフタル酸など)との反応、開始剤としてジメチロールプロピオン酸などを用い、ラクトンを開環重合する方法などにより得られる。

[0037] (2) ポリアミド系樹脂

熱接着性のポリアミド系樹脂としては、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド12、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂、ポリアミド系エラストマー(例えば、ポリオキシアルキレンジアミンをソフトセグメントとして用いたポリアミドなど)などが挙げられる。これらのポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいポリアミド系樹脂には、ポリアミド11を構成する単位及びポリアミド12を構成する

単位から選択された少なくとも一方の単位を有するポリアミド(例えば、ポリアミド11、ポリアミド12などのホモポリアミド、ポリアミド6/11、ポリアミド6/12、ポリアミド66/12、ダイマー酸とジアミンとラウロラクタム又はアミノウンデカン酸との共重合体などのコポリアミド)、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂などが含まれる。

[0038] (3) オレフィン系樹脂

熱接着性のオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン(特に、 α -C₂₋₁₀ オレフィン)の単独又は共重合体、オレフィン系エラストマーが例示できる。

[0039] α -オレフィンの単独又は共重合体としては、例えば、ポリオレフィン(低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、アタクチックポリプロピレンなど)、変性ポリオレフィン[エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-(4-メチルペンテン-1)共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体又はそのアイオノマー、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのエチレン-(メタ)アクリレート共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンなど]などが挙げられる。オレフィン系エラストマーとしては、ポリエチレンやポリプロピレンをハードセグメントとし、エチレン-プロピレンゴム(EPR)やエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)をソフトセグメントとするエラストマーなどが挙げられる。

[0040] これらのオレフィン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのオレフィン系樹脂のうち、熱接着性の点から、変性ポリオレフィン、特に変性エチレン系樹脂(例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのエチレン共重合体など)が好ましい。

[0041] (4) ポリエステル系樹脂

熱接着性のポリエステル系樹脂としては、少なくとも脂肪族ジオール又は脂肪族ジカルボン酸を用いたホモポリエステル樹脂又はコポリエステル樹脂、ポリエステル系エラストマーが例示できる。

- [0042] 前記ホモポリエステル樹脂には、例えば、脂肪族ジオール(前記ウレタン系樹脂の項で述べた C_{2-10} アルカンジオール、ポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール)と、脂肪族ジカルボン酸(前記 C_{4-14} 脂肪族ジカルボン酸など)と、必要によりラクトンとの反応により生成する飽和脂肪族ポリエステル樹脂が含まれる。
- [0043] 前記コポリエステル樹脂には、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートの構成成分(ジオール及び/又はテレフタル酸)の一部を他のジオール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの C_{2-6} アルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなど)又はジカルボン酸(前記脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸などの非対称型芳香族ジカルボン酸など)若しくはラクトン(ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトンなど)で置換した飽和ポリエステル樹脂が含まれる。
- [0044] ポリエステル系エラストマーとしては、 C_{2-4} アルキレンアリレート(エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレートなど)をハードセグメントとし、(ポリ)オキシアルキレングリコールなどをソフトセグメントとするエラストマーなどが例示できる。
- [0045] ポリエステル系樹脂としては、ウレタン結合を含むポリエステル樹脂、例えば、ポリエステル樹脂を前記ジイソシアネートで高分子量化した樹脂を使用してもよい。
- [0046] これらのポリエステル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0047] これらのホットメルト接着性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ホットメルト接着性樹脂は、通常、水不溶性である。ホットメルト接着性樹脂は、末端に反応性基(カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、シリル基など)を有する反応性ホットメルト接着性樹脂であってもよい。
- [0048] これらのホットメルト接着性樹脂の融点(又は軟化点)は、例えば、70-180℃、好ましくは80-170℃、さらに好ましくは90-160℃(特に90-150℃)程度である。特に、被転写体や隠蔽層に対する十分な接着力を示すとともに、布帛などの被転写体への染み込みが抑制される点から、異なる融点を有する複数の樹脂を組み合わせるのが好ましく、例えば、融点70-120℃(例えば、80-110℃)程度の樹脂と、融点120℃を超えて180℃以下(例えば、130-160℃程度)の樹脂とを組み合わせ

てもよい。なお、本発明において、軟化点とは、加温によって樹脂が流動を開始する温度を指す。

[0049] ホットメルト接着性樹脂の融点は、50〜250℃程度の範囲から選択でき、例えば、60〜200℃、好ましくは70〜150℃、さらに好ましくは70〜130℃(特に80〜120℃)程度であつてもよい。

[0050] これらのホットメルト接着性樹脂のうち、被転写体が衣類などの布帛である場合、接着性、柔軟性及び風合いの点から、ウレタン系樹脂(例えば、軟化点(又は融点)70〜180℃のウレタン系樹脂など)、ポリアミド系樹脂(例えば、融点70〜180℃のポリアミド系樹脂など)、オレフィン系樹脂[例えば、融点70〜120℃のオレフィン系樹脂(特にエチレン共重合体)など]、特にウレタン系樹脂(例えば、軟化点70〜180℃のポリエステル型ウレタン系樹脂など)が特に好ましい。特に、軟化点70〜180℃のウレタン系樹脂及び／又は融点70〜120℃のエチレン系樹脂を、接着層を構成する樹脂成分中50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上含有するのが好ましい。

[0051] 接着層は、必要により種々の添加剤、例えば、安定化剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤など)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤などを含有していてもよい。

[0052] 接着層の厚みは、例えば、5〜300 μm 、好ましくは10〜200 μm 、さらに好ましくは20〜100 μm (特に20〜60 μm)程度である。

[0053] (隠蔽層)

隠蔽層(例えば、白色隠蔽層)は、隠蔽剤及び架橋性基を有していてもよいバインダー樹脂で構成されている。隠蔽層は、さらに架橋剤を含有してもよい。

[0054] (1) 隠蔽剤

隠蔽剤(又は隠蔽性向上剤)は、被転写体を、白色化などにより隠蔽可能であればよく、白色顔料、加熱膨張により白色化可能なマイクロカプセルなどの白色隠蔽剤などが例示できる。これらの隠蔽剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0055] 前記白色顔料は、白色顔料単独で構成された顔料に限定されず、白色顔料を含

む樹脂粒子(例えば、バインダー樹脂で被覆された粒子や、バインダー樹脂粒子中に複数の白色顔料が分散した粒子など)で構成してもよい。

[0056] 白色顔料としては、チタン系白色顔料[酸化チタン(チタン白)など]、亜鉛系白色顔料(酸化亜鉛、硫化亜鉛など)、複合白色顔料(リトポンなど)、体質顔料[ケイ酸マグネシウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミニウム系体質顔料(アルミナ、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウムなど)、シリカ、マイカ、ベントナイトなど]などが例示できる。これらの白色顔料のうち、チタン系白色顔料、特に酸化チタンが好ましい。

[0057] 酸化チタンの結晶型は、アナターゼ型であってもよいが、屈折率が大きくて隠蔽力に優れる点から、ルチル型が好ましい。

[0058] 白色顔料の平均粒径は $3\mu\text{m}$ 以下が好ましく、例えば、 $0.01\sim 3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 2\mu\text{m}$ (例えば、 $0.05\sim 1\mu\text{m}$)、さらに好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ (例えば、 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$)程度である。白色顔料の平均粒径が小さすぎると白色隠蔽力が充分でなく、大きすぎると風合いや接着性が損なわれる。

[0059] マイクロカプセルは、芯物質として熱転写における加熱によって気化する低沸点の溶媒を含有しており、芯物質である溶媒の沸点は 200°C 以下、好ましくは $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度である。このような溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素(ペンタン、ヘキサンなど)、脂環族炭化水素(シクロヘキサンなど)、芳香族炭化水素(トルエン、キシレンなど)、エーテル(1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、エステル(酢酸メチル、酢酸エチルなど)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトンなど)、アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、特に炭化水素系溶媒(例えば、ヘキサンなど)が好ましい。

[0060] マイクロカプセルを構成する壁材としては、ガスバリア性が高く、熱転写における加熱によって軟化する熱可塑性樹脂、例えば、塩化ビニリデン系重合体[例えば、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-(メタ)アクリル酸共重合体、塩化ビニリデン-(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体など]、ポリアクリロニトリル系重合体、ビニルアルコール系重合体(例えば、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体など)、ポリアミド系樹脂(例えば、ポ

リアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド11、ポリアミド12など)などが例示できる。

[0061] マイクロカプセルの平均粒径は $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、例えば、 $0.1\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。

[0062] 150°C で1分間加熱したとき、マイクロカプセルの体積は、3倍以上(例えば、 $5\sim 1000$ 倍、好ましくは $10\sim 100$ 倍、さらに好ましくは $10\sim 50$ 倍程度)膨張するのが好ましい。

[0063] これらの隠蔽剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの隠蔽剤のうち、酸化チタンなどの白色顔料が好ましい。

[0064] なお、本発明では、隠蔽層の機械的強度の点から、酸化チタンなどの隠蔽剤が、隠蔽層中で十分に分散しているのが好ましい。すなわち、隠蔽剤は、凝集せずに一次粒子の状態で分散しているのが好ましい。また、凝集している場合でも、分散粒子の粒径(二次粒径)は小さいのが好ましく、例えば、二次粒径 $10\mu\text{m}$ 以下(例えば、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$)、好ましくは $0.1\sim 7\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 程度である。隠蔽剤を十分に分散させる方法としては、特に限定されないが、慣用の方法、例えば、ディスパー、ホモキサー、ビーズミル、ボールミル、ロールミル、コロイドミル、サンドミル、アトライター(微粉碎機)、ペイントコンディショナーなどの分散機を用いた方法などが挙げられる。

[0065] さらに、隠蔽剤の分散性を向上させるために、隠蔽剤(特に白色顔料)を予め樹脂(例えば、バインダー樹脂と同系統の架橋性基を有してもよい樹脂など)又は樹脂溶液中に分散させて用いてもよい。予め分散させる隠蔽剤と樹脂との割合(重量比)は、例えば、 $50/50\sim 99/1$ 、好ましくは $60/40\sim 97/3$ 、さらに好ましくは $70/30\sim 95/5$ 程度である。

[0066] (2)バインダー樹脂

バインダー樹脂としては、接着性及び成膜性を有する限り、特に制限されず、種々の熱可塑性樹脂(例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、セルロース誘導体、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂など)、熱硬化性

樹脂などが使用できる。これらのバインダー樹脂は、架橋性基(イソシアネート基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、メチロール基、アルコキシシリル基など)を有していてもよい。これらのバインダー樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0067] これらのバインダー樹脂のうち、接着力(隠蔽剤の接着力や層間接着力)や柔軟性の点から、ウレタン系樹脂が好ましい。ウレタン系樹脂としては、前記接着層の項で例示されたウレタン系樹脂が使用できる。ウレタン系樹脂の中でも、ポリエステル型ウレタン系樹脂や、ポリカーボネート型ウレタン系樹脂(例えば、無黄変性の脂肪族ポリカーボネート型ウレタン系樹脂など)、特に、脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系樹脂が好ましい。ウレタン系樹脂は、イソシアネート基などの架橋性基を有するウレタン系樹脂であってもよい。

[0068] バインダー樹脂の融点(又は軟化点)は、70〜180℃の範囲から選択でき、例えば、70〜150℃、好ましくは70〜120℃、さらに好ましくは80〜110℃程度である。

[0069] 隠蔽剤とバインダー樹脂との割合(重量比)は、例えば、前者/後者=30/70〜90/10、好ましくは35/65〜80/20、さらに好ましくは40/60〜75/25(特に45/55〜70/30)程度である。本発明では、伸び率や強度などの各種特性を低下させることなく、隠蔽剤の割合を高めることができるため、高い隠蔽性(特に白色隠蔽性)を有しているにもかかわらず、転写シートとしての取扱い性や、被転写体に転写された転写層の耐久性などにも優れる。

[0070] (3) 架橋剤

架橋剤は、バインダー樹脂の種類に応じて適宜選択することができ、バインダー樹脂の官能基に対して2以上の反応性官能基を有する化合物(例えば、前記架橋性基を有する多官能性化合物や多価金属イオンなど)であってもよい。具体的には、ポリイソシアネート、ポリアミン、多価カルボン酸、シランカップリング剤、ポリエチレンイミン、尿素樹脂、メラミン樹脂、マグネシウムイオン(マグネシウムイオンを生成可能な化合物)などが挙げられる。バインダー樹脂がウレタン系樹脂である場合には、架橋剤として、ポリイソシアネート(例えば、前記接着層の項で例示されたジイソシアネート成分

やポリイソシアネート成分など)を用いるのが好ましい。架橋剤を用いることにより、強度や接着層との接着力などをさらに向上することができる。

[0071] 架橋剤の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して、例えば、0.1〜30重量部、好ましくは0.5〜20重量部、さらに好ましくは1〜10重量部程度である。

[0072] 隠蔽層の厚みは、例えば、3〜500 μm 、好ましくは5〜300 μm 、さらに好ましくは10〜100 μm (特に15〜50 μm) 程度である。

[0073] 隠蔽層は、必要により、種々の添加剤、例えば、染料定着剤、安定化剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤など)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、発色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤などを含有していてもよい。

[0074] (受像層)

前記隠蔽層は、画像を記録するための層としても用いることができるが、隠蔽層の上に、画像を記録するための層として、さらに受像層を形成してもよい。受像層は、インク定着性樹脂で構成されていればよく、非多孔質層又は多孔質層(有機又は無機粒子及びバインダー樹脂で構成された層、多孔質有機又は無機粒子を含む層、良溶媒と貧溶媒とを用いて高分子をマイクロ相分離させる相分離法によって得られる層など)で構成してもよい。

[0075] 受像層は、記録方式の種類などに応じて適宜選択することができるが、転写層に軟性を付与する点から、少なくとも軟質樹脂を含んでいてもよい。軟質樹脂としては、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂(塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂など)、アクリル系樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂などの熱可塑性樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらの軟質樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、硬質樹脂であってもゴム成分や可塑剤(鉱物オイルやパラフィンオイルなど)などと混合することにより、軟質樹脂組成物として使用できる。これらの軟質樹脂のうち、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂が好ましい。

[0076] 塩化ビニル系樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共

重合体、塩化ビニル- C_{2-4} オレフィン共重合体(塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体など)、塩化ビニル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体(塩化ビニル-メタクリル酸メチルなど)、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリウレタンに塩化ビニルをグラフト重合した共重合体などが挙げられる。これらの塩化ビニル系樹脂は、慣用の可塑剤を含む軟質樹脂であってもよい。可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル系可塑剤[ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)など]、リン酸エステル系可塑剤[リン酸トリクレジル(TCP)、リン酸トリオクチル(TOP)など]、脂肪族多価カルボン酸エステル[アジピン酸ジオクチル(DOA)、セバシン酸ジオクチル(DOS)など]、エポキシ系可塑剤[アルキルエポキシステアレート、エポキシ化大豆油など]などが挙げられる。可塑剤の割合は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、例えば、1〜100重量部、好ましくは3〜75重量部、さらに好ましくは5〜50重量部程度である。

[0077] ポリエステル系樹脂としては、前記接着層の項で例示のポリエステル系樹脂などが挙げられる。前記ポリエステル系樹脂のうち、脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリエステル系エラストマー、ウレタン結合を含むポリエステル樹脂などが好ましい。

[0078] ウレタン系樹脂としては、前記接着層の項で例示されたウレタン系樹脂が使用できる。ウレタン系樹脂の中でも、ポリエステル型ウレタン系樹脂や、ポリカーボネート型ウレタン系樹脂(例えば、無黄変性の脂肪族ポリカーボネート型ウレタン系樹脂など)、特に、脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系樹脂が好ましい。

[0079] 軟質樹脂の軟化点は、70〜180℃の範囲から選択でき、例えば、70〜150℃、好ましくは70〜120℃、さらに好ましくは80〜110℃程度である。

[0080] これらの軟質樹脂のうち、接着力や柔軟性の点から、ウレタン系樹脂が特に好ましい。

[0081] 受像層は、インク吸収性などの点から、少なくとも有機又は無機粒子(特に有機又は無機粒子及びバインダー樹脂)で構成されていてもよい。このような受像層は、特にインクジェット記録方式で画像を記録するのに適している。

[0082] (1)有機又は無機粒子

有機粒子としては、種々の樹脂粒子、例えば、熱可塑性樹脂粒子や熱硬化性樹脂粒子が使用できる。熱可塑性樹脂粒子としては、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ビニル系樹脂などの架橋又は非架橋粒子などが例示できる。熱硬化性樹脂粒子としては、例えば、フェノール系樹脂、シリコーン系樹脂、アミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂など)、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などの粒子などが挙げられる。これらの有機粒子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの有機粒子は、インク吸収性の点から、多孔質有機粒子であってもよい。

[0083] 無機粒子としては、例えば、金属粉、ホワイトカーボン、金属珪酸塩(珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、アルミノ珪酸マグネシウムなど)、鉱物質粒子(ゼオライト、ケイソウ土、焼成ケイソウ土、タルク、カオリン、セリサイト、ベントナイト、スメクタイト、クレーなど)、金属炭酸塩(炭酸マグネシウム、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウムなど)、金属酸化物(アルミナ、シリカ、酸化亜鉛など)、金属水酸化物(水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなど)、金属硫酸塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど)などが挙げられる。これらの無機粒子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの無機粒子のうち、インク吸収性の点から、多孔質無機粒子(例えば、ゼオライト、アルミナなど)が好ましい。

[0084] 有機又は無機粒子の平均粒径は、例えば、0.2～150 μm 、好ましくは1～130 μm 、さらに好ましくは3～120 μm 程度である。

[0085] これらの有機又は無機粒子のうち、シートの機械的特性や転写後の被転写体の風合いなどの点から、有機粒子、特に、受像層に高いインク吸収性を付与すると共に、受像層に伸びなどの優れた機械的特性を付与し、転写後の耐水性や耐洗濯性などを向上できる点から、ウレタン系樹脂粒子が好ましい。

[0086] (1a)ウレタン系樹脂粒子

ウレタン系樹脂粒子としては、前記接着層の項で例示のウレタン系樹脂で構成された粒子などが使用できる。これらの粒子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記ウレタン系樹脂は、多価アミン類などの架橋剤又は鎖伸長剤で架橋又

は変性されていてもよい。多価アミン類としては、例えば、ヒドラジン、脂肪族ジアミン(例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミンなど)、芳香族アミン(例えば、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミンなど)、脂環族ジアミン[例えば、水添キシリレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミンなど]などが挙げられる。これらの多価アミン類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

- [0087] ウレタン系樹脂粒子の平均粒径は、例えば、1～150 μm 、好ましくは10～100 μm 、さらに好ましくは30～80 μm 程度である。
- [0088] ウレタン系樹脂粒子の軟化点(又は融点)は、例えば、50～230℃、好ましくは80～220℃、さらに好ましくは90～200℃程度である。軟化点が低すぎると、インク受容性が低下し、転写シートブロッキングは発生し易い。一方、軟化点が高すぎると、転写時に造膜しない虞がある。
- [0089] ウレタン系樹脂粒子の軟化点は、受像層を形成する温度よりも大きく、転写温度よりも小さいのが好ましい。このような軟化点を有するウレタン系樹脂粒子は、受像層を形成する温度では造膜せず、受像層に空隙を確保できると共に、熱転写の温度では軟化又は流動して部分的又は全面的に造膜することにより、インクの流出や転写層の割れなどを抑制できる。さらに、ウレタン系樹脂粒子は、ホットメルト接着能を有していてもよい。
- [0090] ウレタン系樹脂粒子は多孔質粒子であってもよい。ウレタン系樹脂粒子が多孔質であると、受像層のインク吸収性が向上する。
- [0091] ウレタン系樹脂粒子の平均粒径は、150 μm 以下(例えば、0.05～150 μm 、好ましくは1～150 μm)程度の範囲から選択でき、例えば、100 μm 以下(例えば、2～100 μm)、好ましくは70 μm 以下(例えば、3～70 μm)程度である。粒径が大きすぎると、外観が悪くなり、インク吸収性が低下する。
- [0092] ウレタン系樹脂粒子の割合は、固形分換算で、バインダー樹脂100重量部に対して10～10000重量部程度の範囲から選択できるが、好ましくは200～5000重量部、さらに好ましくは300～3000重量部(特に500～2000重量部)程度である。

[0093] (1b)ホットメルト接着性粒子

このようなウレタン系樹脂粒子は、ホットメルト接着性粒子と組み合わせるのが好ましい。ウレタン系樹脂粒子とホットメルト接着性粒子とを組み合わせることにより、受像層からの粒子の剥離が抑制されると共に、伸度や耐擦傷性などの機械的特性や耐洗濯性なども向上する。ホットメルト接着性粒子としては、例えば、前記接着性樹脂の項で例示のホットメルト接着性樹脂で構成された粒子などが挙げられる。これらのホットメルト接着性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのホットメルト接着性樹脂の中でも、特にポリアミド系樹脂で構成されたホットメルト接着性樹脂は、被転写体が衣類などである場合、転写画像に優れた耐洗濯性及び耐水性と、高い風合いとを付与できる。

[0094] 前記ホットメルト接着性粒子(例えば、ポリアミド系樹脂粒子)の融点は200℃以下程度であり、例えば、40～200℃、好ましくは50～170℃程度の範囲から選択できる。前記ホットメルト接着性粒子には、受像層の加熱温度以下の融点を有する粒子が少なくとも含有されていてもよい。

[0095] 受像層の加熱温度は、通常、基材上に塗布した転写層を乾燥し、成膜するための温度(例えば、70～90℃程度)である。ホットメルト接着性粒子の融点は、前記加熱温度(例えば、80℃程度)以下、例えば、40～80℃、好ましくは50～80℃、さらに好ましくは60～80℃(特に70～80℃)程度である。ホットメルト接着性粒子の融点がこの範囲にあると、受像層の成膜においてホットメルト接着性能を発現し、ウレタン系樹脂粒子に付着して、ウレタン系樹脂粒子の脱落や剥離を抑制する。なお、ホットメルト接着性粒子は、その融点以上の温度で加熱しても、通常の成膜条件では、粒子形状を保持したままで、ウレタン系樹脂粒子と接着し、ウレタン系樹脂粒子を受像層に固定する役割も有している。

[0096] ホットメルト接着性粒子の平均粒径は、例えば、1～150 μm 、好ましくは10～130 μm 、さらに好ましくは30～120 μm (特に50～120 μm)程度である。

[0097] さらに、ホットメルト接着性粒子(例えば、ポリアミド系樹脂粒子)としては、融点が異なる複数種のホットメルト接着性樹脂粒子を組み合わせてもよく、例えば、受像層の加熱温度を超える融点を有するホットメルト接着性粒子(A)と、前記加熱温度以下の

融点を有するホットメルト接着性粒子(B)とを組み合わせてもよい。

[0098] (A)ホットメルト接着性粒子

ホットメルト接着性粒子(A)の融点は、前記加熱温度(例えば、80℃程度)を超えればよく、例えば、85～200℃、好ましくは90～170℃、さらに好ましくは90～150℃(特に100～150℃)程度である。また、ホットメルト接着性粒子(A)は、吸油量50ml/100g以上のホットメルト接着性粒子(A1)と、吸油量50ml/100g未満のホットメルト接着性粒子(A2)とで構成されていてもよい。

[0099] ホットメルト接着性粒子(A1)の吸油量は、50ml/100g以上(例えば、70～500ml/100g)、好ましくは75ml/100g以上(例えば、100～300ml/100g)程度である。なお、吸油量は、JIS K 5107に準拠し、あまに油を用いて測定した値である。

[0100] また、ホットメルト接着性粒子(A1)の比表面積は、5～100m²/g(例えば、10～50m²/g)、好ましくは10～40m²/g程度である。

[0101] このような性質を満たすホットメルト接着性粒子(A1)は、通常、多孔質ホットメルト接着性粒子(例えば、多孔質ポリアミド系樹脂粒子)である。

[0102] ホットメルト接着性粒子(A2)の吸油量は、50ml/100g未満、好ましくは48ml/100g以下、さらに好ましくは47ml/100g以下(例えば、10～47ml/100g程度)である。

[0103] ホットメルト接着性粒子(A1)とホットメルト接着性粒子(A2)との割合(重量比)は、(A1)/(A2)=80/20～1/99、好ましくは60/40～5/95、さらに好ましくは40/60～10/90(特に30/70～15/85)程度である。

[0104] ホットメルト接着性粒子(A)の平均粒径は、例えば、1～150μm、好ましくは3～100μm、さらに好ましくは5～80μm程度である。ホットメルト接着性粒子(A)には、転写層の厚みよりも大きい平均粒子径を有する粒子が含まれていてもよい。

[0105] (B)ホットメルト接着性粒子

ホットメルト接着性粒子(B)の融点は、前記加熱温度(例えば、80℃程度)以下であり、例えば、40～80℃、好ましくは50～80℃、さらに好ましくは60～80℃程度である。なお、ホットメルト接着性粒子(B)は、その融点以上の温度で加熱しても、通常の成膜条件では、粒子形状を保持したままで、ホットメルト接着性粒子(A)やウレタン系

樹脂粒子との接着性を向上する役割を有する。

- [0106] ホットメルト接着性粒子(B)の平均粒径は、例えば、 $10\sim 150\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $30\sim 130\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\sim 120\ \mu\text{m}$ 程度である。
- [0107] ホットメルト接着性粒子(A)の融点と、ホットメルト接着性粒子(B)の融点との差は、 $5\ ^\circ\text{C}$ 以上(例えば、 $5\sim 100\ ^\circ\text{C}$)、好ましくは $10\ ^\circ\text{C}$ 以上(例えば、 $10\sim 70\ ^\circ\text{C}$)、さらに好ましくは $20\sim 70\ ^\circ\text{C}$ (例えば、 $20\sim 50\ ^\circ\text{C}$)、特に $30\sim 70\ ^\circ\text{C}$ (例えば、 $30\sim 50\ ^\circ\text{C}$)程度である。
- [0108] ホットメルト接着性粒子(A)とホットメルト接着性粒子(B)との割合(重量比)は、前者/後者= $99.9/0.1\sim 50/50$ 、好ましくは $99.5/0.5\sim 70/30$ 、さらに好ましくは $99/1\sim 90/10$ 程度である。
- [0109] ホットメルト接着性粒子の割合は、固形分換算で、バインダー樹脂100重量部に対して $10\sim 10000$ 重量部程度の範囲から選択できるが、好ましくは $200\sim 5000$ 重量部、さらに好ましくは $300\sim 3000$ 重量部(特に $500\sim 2000$ 重量部)程度である。
- [0110] ウレタン系樹脂粒子とホットメルト接着性粒子との割合(重量比)は、前者/後者= $99/1\sim 1/99$ 程度の範囲から選択でき、例えば、前者/後者= $95/5\sim 5/95$ 、好ましくは $90/10\sim 10/90$ 、さらに好ましくは $70/30\sim 20/80$ (特に $50/50\sim 20/80$)程度である。両者の割合がこの範囲にあると、インク吸収性、耐久性及びホットメルト接着性などのバランスが優れた受像層となる。
- [0111] 有機又は無機粒子の合計量の割合は、固形分換算で、バインダー樹脂100重量部に対して $10\sim 20000$ 重量部程度の範囲から選択できるが、受像層に多孔質性を付与するためには、バインダー樹脂に対して粒子の合計の割合が多い方が好ましく、例えば、 $200\sim 10000$ 重量部、好ましくは $300\sim 5000$ 重量部(特に $500\sim 2000$ 重量部)程度である。このように、バインダー樹脂に対する粒子の合計の割合を多くすると、受像層の多孔質性を増大することができる。特に、受像層をウレタン系樹脂粒子及びホットメルト接着性粒子で構成された多孔質にすることによって、インクの吸収性が向上するとともに、熱転写後に受像層が収縮して、画像の鮮明性が向上するとともに、耐水性や耐洗濯性も向上する。
- [0112] (2)バインダー樹脂

バインダー樹脂としては、成膜性を有する限り、特に制限されず、前記隠蔽層の項で例示のバインダー樹脂の他、親水性高分子(ポリエチレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール系樹脂や、ポリビニルアルコールなどのビニルアルコール系樹脂、酢酸セルロースなどのセルロース誘導体など)などが使用できる。これらのバインダー樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0113] 前記バインダー樹脂のうち、受像層を構成するバインダー樹脂としては、接着力や柔軟性の点から、ウレタン系樹脂やポリエステル系樹脂などが好ましい。これらのバインダー樹脂は、インクの定着性を向上させるために、樹脂の分子内に3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたカチオン性樹脂であってもよい。例えば、ウレタン系樹脂の場合は、ジイソシアネート成分と、遊離の3級アミノ基を有するジオール(特に高分子ジオール)成分との反応により得られるウレタン系樹脂であってもよい。なお、3級アミノ基を有するジオールは、開始剤としてN-メチルジエタノールアミンなどを用い、アルキレンオキサイドやラク톤を開環重合することにより調製できる。3級アミノ基は4級アンモニウム塩を形成してもよい。

[0114] バインダー樹脂は、有機溶媒溶液、水溶液、水性エマルジョンとして用いてもよい。バインダー樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、バインダー樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、バインダー樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基などのイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、バインダー樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。

[0115] このような分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基が導入されたバインダー樹脂は、例えば、ウレタン系樹脂の場合、ジイソシアネート成分と、遊離のカルボキシル基又は3級アミノ基を有するジオール(特に高分子ジオール)成分との反応により得られるウレタン系樹脂で構成される。なお、前記遊離のカルボキシル基を有するジオール(特に高分子ジオール)は、例えば、ジオール成分と、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸又はその無水物(例えば、無水ピロメリット酸などの4塩基酸無水物など)や、スルホン酸基を有する多価カルボン酸(スルホイソフタル酸など)との反応、開始剤としてジメチロールプロピオン酸などを用い、ラク톤を開環重合する方法などにより得られる。

[0116] (3) 染料定着剤

受像層には、インク定着性を向上させるために、さらに染料定着剤が含まれていてもよい。特に、前記バインダー樹脂において、カチオン性単量体を樹脂に導入しなかった場合には、染料定着剤を用いるのが好ましい。染料定着剤には、カチオン性化合物(低分子染料固着剤)や高分子染料固着剤が含まれる。

[0117] カチオン性化合物としては、脂肪族アミン塩、4級アンモニウム塩(例えば、脂肪族4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環式4級アンモニウム塩など)などが挙げられる。これらのカチオン性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいカチオン性化合物には、脂肪族4級アンモニウム塩(例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムブロマイドなどのテトラC₁₋₆アルキルアンモニウムハライド、トリメチルラウリルアンモニウムクロライド、トリメチルラウリルアンモニウムブロマイドなどのトリC₁₋₆アルキルC₈₋₂₀アルキルアンモニウムハライド、ジメチルジラウリルアンモニウムクロライド、ジメチルジラウリルアンモニウムブロマイドなどのジC₁₋₆アルキルジC₈₋₂₀アルキルアンモニウムハライド)、特にテトラC₁₋₄アルキルアンモニウムハライド(例えば、テトラC₁₋₂アルキルアンモニウムハライド)、トリC₁₋₄アルキルC₁₀₋₁₆アルキルアンモニウムハライド(例えば、トリC₁₋₂アルキルC₁₀₋₁₄アルキルアンモニウムハライド)、ジC₁₋₄アルキルジC₁₀₋₁₆アルキルアンモニウムハライド(例えば、ジC₁₋₂アルキルジC₁₀₋₁₄アルキルアンモニウムハライド)が含まれる。脂肪族アミン塩は、例えば、アクテックスFC-7(MORIN CHEMICAL社製)などとして、4級アンモニウム塩は、例えば、カチオーゲンL(第一工業製薬(株)製)などとして市販されている。これらのカチオン性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0118] 高分子染料固着剤は、通常、分子中にカチオン基(特に、グアニジル基や4級アンモニウム塩型の強いカチオン基)を有している。

[0119] 高分子染料固着剤としては、例えば、ジシアン系化合物(ジシアンジアミド-ホルムアルデヒド重縮合物など)、ポリアミン系化合物[ジェチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン、フェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドと(ポリ)C₂₋₄アルキ

レンポリアミンとの縮合体(ジシアンジアミド−ジエチレントリアミン重縮合体など)など]、ポリカチオン系化合物等が例示できる。ポリカチオン系化合物としては、例えば、エピクロルヒドリン−ジC₁₋₄ アルキルアミン付加重合体(エピクロルヒドリン−ジメチルアミン付加重合体など)、アリルアミン又はその塩の重合体(アリルアミン又はその塩の重合体、ポリアリルアミン又はその塩酸塩の重合体など)、ジアリルC₁₋₄ アルキルアミン又はその塩の重合体(ジアリルメチルアミン又はその塩の重合体など)、ジアリルジC₁₋₄ アルキルアンモニウム塩の重合体(ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの重合体など)、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウとの共重合体(ジアリルアミン塩−二酸化イオウ共重合体など)、ジアリルジC₁₋₄ アルキルアンモニウム塩−二酸化イオウ共重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩−二酸化イオウ共重合体物など)、ジアリルジC₁₋₄ アルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩−ジアリルアミン塩酸塩誘導体の共重合体物など)、ジアリルジC₁₋₄ アルキルアンモニウム塩重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩重合体など)、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩重合体[ジC₁₋₄ アルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩の重合体など]、ジアリルジC₁₋₄ アルキルアンモニウム塩−アクリルアミド共重合体(ジアリルジメチルアンモニウム塩−アクリルアミド共重合体など)、アミン−カルボン酸共重合体などが例示できる。これらの高分子染料固着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0120] これらの染料定着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの染料定着剤のうち、加熱による有害物質(ベンジルクロライドなど)の生成が抑制される点から、脂肪族染料定着剤、例えば、アルキルアンモニウムハライド類[トリアルキルアンモニウムハライド(例えば、トリC₁₋₂ アルキルC₈₋₁₆ アルキルアンモニウムハライド)及び/又はジC₁₋₂ アルキルジC₈₋₂₀ アルキルアンモニウムハライドなど]、特にトリメチルC₈₋₁₆ アルキルアンモニウムハライドが好ましい。さらに、アルキルアンモニウムハライド類の中でも、環境に対する負荷を抑制する点からは、塩素イオンを含まないハライド類(例えば、ブロマイド類など)が好ましい。

[0121] 染料定着剤の割合は、固形分換算で、軟質樹脂(バインダー樹脂)100重量部に對して1〜200重量部(例えば、5〜200重量部)、好ましくは10〜150重量部、さら

に好ましくは10〜100重量部(特に10〜60重量部)程度である。

[0122] 受像層は、必要により種々の添加剤、例えば、他の染料定着剤、安定化剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤など)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、発色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤などを含有していてもよい。ホットメルト接着性粒子は、これらの添加剤の他に、粘着付与剤(ロジン又はその誘導体、炭化水素系樹脂など)、ワックス類などを含有していてもよい。

[0123] 受像層の厚みは、例えば、5〜150 μm 、好ましくは10〜100 μm 、さらに好ましくは20〜80 μm (特に20〜70 μm)程度である。塗布量(乾燥量)は、5〜150 g/m^2 、好ましくは10〜100 g/m^2 、好ましくは20〜50 g/m^2 程度である。

[0124] (アンカー層)

アンカー層は、隠蔽層と受像層との接着力を向上できる樹脂成分で構成されている。このような樹脂成分としては、種々の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が使用できるが、隠蔽層と受像層との接着力を効果的に向上させる点から、隠蔽層及び受像層の双方に含まれる樹脂成分と同系統又は同種の樹脂(双方に含まれる樹脂成分に親和性を有する樹脂)を使用するのが好ましい。さらに、アンカー層は、受像層から滲出したインクを定着させる点から、3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたカチオン性樹脂であるのが好ましい。例えば、隠蔽層のバインダー樹脂がウレタン系樹脂である場合、接着力及び柔軟性の点から、アンカー層を構成する樹脂成分としては、ウレタン系樹脂(例えば、前記熱可塑性ウレタン系樹脂)が好ましく、特に、層間の接着力を向上できると共に、受像層のインク定着性も補助的に向上できる点から、カチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂が好ましい。

[0125] ウレタン系樹脂としては、前記接着層の項で例示されたウレタン系樹脂が使用でき、例えば、少なくとも脂肪族ポリエステルジオールをジオール成分として用いた脂肪族ポリエステル型ウレタン系樹脂や、ポリカーボネート型ウレタン系樹脂(例えば、無黄変性脂肪族ポリカーボネート型ウレタン系樹脂など)などが好ましい。カチオン性樹脂としては、前記受像層の項で例示のカチオン性ウレタン系樹脂などが例示できる。

[0126] アンカー層は、必要により種々の添加剤、例えば、安定化剤(酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤など)、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充

填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤などを含有していてもよい。

- [0127] アンカー層の厚みは、例えば、0.1～30 μm 、好ましくは0.5～20 μm 、さらに好ましくは1～10 μm (特に1～5 μm) 程度である。塗布量(乾燥量)は、0.1～50 g/m^2 、好ましくは0.5～30 g/m^2 、好ましくは1～10 g/m^2 程度である。

- [0128] (離型層)

予め画像が形成された記録シートの転写により転写層に画像を形成する場合において、転写シートと記録シートとは、記録シートの画像を熱転写するために両者を接触させた後に、相対的に離型可能であればよく、例えば、転写層及び記録シートの少なくとも一方又は双方の表面が離型性(特に、熱離型性)を有していてもよい。詳しくは、本発明における熱離型性とは、転写方法(画像形成方法)の種類に拘わらず、転写シートの転写層と記録シートとを接触させて加熱しても、転写層と記録シートとが接着することなく離型できる程度にまで、転写層及び記録シートの少なくとも一方の表面が離型性を有していることを意味する。転写層が離型性を有する態様としては、例えば、転写層の表面(記録シートに対する接触面)に離型層が形成されていてもよい。

- [0129] 離型層としては、離型性を有する限り、特に限定されず、例えば、離型性を有する樹脂成分で構成されていてもよいが、通常、バインダー樹脂と粉粒体とで構成されている。

- [0130] バインダー樹脂としては、前記隠蔽層で例示されたバインダー樹脂の他、離型性を有するバインダー樹脂であってもよい。離型性を有するバインダー樹脂としては、例えば、シリコーン成分を有するバインダー樹脂(例えば、シリコーン変性アクリル系樹脂、シリコーン変性エポキシ系樹脂、シリコーン変性ウレタン系樹脂、シリコーン変性ポリエステル系樹脂など)などが挙げられる。シリコーン成分は、樹脂中に含有されていてもよいし、共重合体として組み込まれていてもよい。なお、これらの離型性を有するバインダー樹脂は、粉粒体と組み合わせることなく、単独で離型層を構成してもよい。これらのバインダー樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのバインダー樹脂のうち、離型性に優れる点から、シリコーン成分を有するバインダー樹脂、特に、シリコーン変性アクリル系樹脂が好ましい。

- [0131] 粉粒体には、有機又は無機粒子が含まれる。有機又は無機粒子としては、前記隠蔽層の項で例示された有機又は無機粒子の他、フィッシャーートロブシュワックス、エステルワックス、高級脂肪酸又はその塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミドなどのワックス粒子などが例示できる。これらの有機又は無機粒子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの粉粒体のうち、離型性に優れる点から、シリカ粒子、アルミナ粒子、タルク、ガラスビーズ又はガラス粉など無機粒子、特にシリカ粒子が好ましい。
- [0132] 粉粒体の平均粒径は、例えば、0.1〜50 μm 、好ましくは0.5〜30 μm 、さらに好ましくは1〜10 μm (特に1〜5 μm) 程度である。
- [0133] 粉粒体の割合は、バインダー樹脂100重量部に対して、例えば、1〜200重量部、好ましくは10〜150重量部、さらに好ましくは30〜100重量部程度である。
- [0134] 離型層は、前記粉粒体とバインダー樹脂との親和性を向上させるために、さらに架橋剤を含有していてもよい。架橋剤としては、隠蔽層の項で例示された架橋剤を使用することができる。前記架橋剤の中でも、ポリイソシアネートやシランカップリング剤などが好ましい。
- [0135] 架橋剤の割合は、バインダー樹脂及び粉粒体の合計100重量部に対して、例えば、1〜50重量部、好ましくは3〜30重量部、さらに好ましくは5〜20重量部程度である。
- [0136] 離型層の厚みは、例えば、0.1〜50 μm 、好ましくは0.5〜30 μm 、さらに好ましくは1〜20 μm (特に2〜10 μm) 程度である。
- [0137] さらに、転写シートには、必要により、転写層の表面に、帯電防止層などが形成されてもよい。
- [0138] 転写層の厚みは、例えば、50〜180 μm 、好ましくは70〜160 μm 、さらに好ましくは100〜150 μm 程度である。転写層の厚みがこの範囲にあると、転写シートとしての取扱い性に優れるとともに、被転写体が衣類などの布帛に熱転写しても風合いを損なうことがない。
- [0139] [転写シート]
- 本発明の転写シートは、転写層において、各層を構成する樹脂成分として、層間接

着力の点から、少なくとも各層に同系統又は同種の樹脂が含まれているのが好ましい。特に、各層に共通する樹脂として、ウレタン系樹脂を用いると、伸度や強度などのシートの機械的特性に加え、転写シートとしての取扱い性などの点でも良好である。

[0140] 本発明の転写シートは、隠蔽性(特に白色隠蔽性)に優れ、例えば、隠蔽層側から測定した白色度(L値)が88以上、好ましくは90以上、さらに好ましくは92以上である。

[0141] 本発明の転写シートは、顔料などの隠蔽剤を多量に含有しているにもかかわらず、柔軟性や強度などの機械的特性に優れている。転写層の破断点伸度は、例えば、30%以上(例えば、30〜200%)、好ましくは40〜200%、さらに好ましくは50〜200%程度である。

[0142] 本発明の転写シートは、上述のような特性を有しているため、隠蔽性に優れるとともに、強度や伸度などの機械的特性に優れ、例えば、アイロンなどの加熱摺動部材で、加圧下で熱転写しても圧着痕の発生が抑制される。

[0143] 本発明の転写シートは、転写層に画像を形成することなく、そのまま白色などの無地の転写シートとして使用してもよく、転写層に画像を形成するための転写シートとして使用してもよい。

[0144] [転写シートの製造方法]

本発明の転写シートは、基材の一方の面に、転写層を構成する各層を順次形成することにより製造できる。すなわち、基材の離型性面に、この基材に対して剥離可能な接着層を形成した後、この接着層の上に隠蔽層を形成することにより製造できる。他の層を形成する場合は、隠蔽層の上に、さらにアンカー層、受像層、離型層などを形成すればよい。

[0145] 具体的には、転写シートの層構造に応じて、基材の離型性面に、前記成分で構成された塗布剤を塗布することにより形成できる。バインダー樹脂や接着性樹脂は、通常、水性溶液又はエマルジョンの形態で使用できる。そのため、バインダー樹脂や接着性樹脂を含む水性溶液又はエマルジョンと、他の成分とを混合することにより、転写層用塗布剤を調製できる。水性溶液又は水性エマルジョンの溶媒は、水単独であってもよく、必要によりアルコール類などの親水性有機溶媒を含んでいてもよい。従っ

て、各層用の塗布剤を塗布し、乾燥させた後、次の塗布剤を重ねて塗布してもよい。

- [0146] 塗布剤は、慣用の方法、例えば、ロールコーター、エヤナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーター、グラビアコーターなどにより基材の少なくとも一方の面に塗布できる。塗膜を、50〜150℃(好ましくは80〜120℃)程度の温度で乾燥させることにより形成できる。なお、ホットメルト接着性粒子を含む受像層を形成した場合、受像層の加熱又は乾燥温度は、ホットメルト接着性粒子の融点によって、適宜、選択できる。例えば、ホットメルト接着性粒子(A)とホットメルト接着性粒子(B)とを用いる場合は、両者の融点の間から、適宜、選択してもよい。すなわち、塗膜を、50〜150℃、好ましくは60〜120℃、さらに好ましくは70〜100℃(特に70〜90℃)程度の温度で乾燥させることにより転写層を形成できる。

[0147] [画像形成方法]

本発明の画像形成方法は、前記転写シートから基材を剥離する工程と、接着層と被転写体とを接触させて、被転写体に転写層を転写する工程とを含む画像形成方法であって、前記転写層に画像を記録することにより、被転写体に画像を形成する方法である。

- [0148] 転写シートの転写層に画像を形成する方法としては、被転写体に転写する前の転写層に画像を記録する方法であってもよく、被転写体に転写した後の転写層に画像を記録する方法であってもよい。被転写体に転写する前の転写層に画像を記録する方法は、基材から剥離した後の転写層に画像を記録する方法であってもよいが、通常、基材を剥離する前の転写層に画像を記録する方法である。

- [0149] 画像は、隠蔽層に直接記録されてもよく、隠蔽層の上に形成された受像層に記録されてもよい。また、画像は、隠蔽層の上に、予め画像が記録されたフィルムやシートとして貼着されてもよい。これらのうち、画像鮮明性の点からは、受像層に記録するのが好ましい。

- [0150] 画像の記録方法としては、例えば、油性又は水性インキペンなどの筆記具によって、隠蔽層に画像を記録する方法の他、インクジェット記録方式(ノズルからシートに向けてインク小滴を飛翔させるインクジェット方式など)、熱溶融転写方式、昇華型熱転写方式、電子写真方式(カラー複写機やカラーレーザープリンターなど)、各種印刷

方式(オフセット印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷など)などの記録方式などが例示できる。これらの記録方式(特にインクジェットプリンターやカラーレーザープリンターなどの機器を用いる記録方式)では、簡便性や生産性などの点から、通常、被転写体に転写する前の転写層に画像を記録する方法が用いられる。なお、隠蔽層に貼着するためのフィルムやシートに対しても、同様の記録方式で転写層に画像を記録することができる。さらに、後述する転写画像形成用セットの項で詳述するように、予め画像が形成された記録シートの転写により転写層に画像を記録する方法であってもよい。記録シートを用いる方式では、被転写体に転写した後の転写層に対しても画像を容易に記録できる。

- [0151] これらの記録方式は、用途に応じて使い分けることができるが、画像鮮明性や簡便性などの点から、水性又は油性インク、溶剤インクを用いたインクジェット記録方式や、トナーインクを用いた電子写真方式などの画像形成方法が汎用される。
- [0152] 転写シートの転写層に画像を形成する方法としては、被転写体に転写する前の転写層に画像を記録する方法であってもよく、被転写体に転写した後の転写層に画像を記録する方法であってもよい。被転写体に転写する前の転写層に画像を記録する方法は、基材から剥離した後の転写層に画像を記録する方法であってもよいが、通常、基材を剥離する前の転写層に画像を記録する方法である。
- [0153] 転写シートの転写層を被転写体に転写する方法は、具体的には、転写シートから基材を剥離した後、この転写層の剥離面である接着層と被転写体とを接触させた状態で加熱する。また、転写画像を含む転写体は必要により加熱して架橋させてもよい。加熱方法は、必要に応じて離型紙などを介して、転写層を加熱部材(アイロンなどの加熱摺動部材)で加熱及び加圧する方法であってもよい。加熱温度は、接着層を構成する樹脂の種類に応じて選択でき、例えば、80〜250℃、好ましくは100〜200℃(例えば、140〜250℃)、さらに好ましくは120〜180℃(特に140〜180℃)程度である。加熱時間は、例えば、5秒〜1分、好ましくは10秒〜1分程度である。圧力は、例えば、500〜50,000Pa、好ましくは1000〜30,000Pa程度である。
- [0154] [転写画像形成用セット]
- 本発明の転写画像形成用セットは、前記転写シートと、予め画像が形成された記録

シートとの組み合わせで構成されている。この記録シートは、転写シートの転写層に加熱転写により画像を形成するために利用される。

[0155] 記録シートは、画像を形成できるとともに、形成されたその画像を転写シートの転写層に熱転写できれば特に限定されないが、通常、基材と受像層とで構成されている。基材としては、転写シートにおける基材の項で例示された紙類やプラスチックフィルムなどが使用でき、受像層としては、転写シートにおける受像層と同様の樹脂成分などが使用できる。受像層は、熱転写機構に応じて、基材から非剥離性であってもよく、剥離可能であってもよい。さらに、記録シートにも、転写シートと関連付けて剥離性を付与するため、同様の離型層が形成されていてもよい。

[0156] 記録シートに対して予め画像を記録する方法としては、特に限定されず、転写シートの転写層に対して記録する方式と同様の記録方式を用いることができる。特に、記録シートに形成される画像は、通常、転写層に熱転写可能な画像であり、例えば、昇華性画像であってもよく、熱溶融転写性画像であってもよい。昇華性画像としては、例えば、昇華型熱転写方式により、昇華性着色剤で形成された画像や、インクジェット記録方式などの記録方式により、昇華性着色剤を含む昇華性インクで形成された画像などが挙げられる。熱溶融転写性画像としては、例えば、熱溶融転写方式により、熱溶融性インク(着色剤と、樹脂やワックスなどの熱溶融性成分とで構成されたインク)で形成された画像や、電子写真方式により、トナー(着色剤と磁性粉と樹脂成分とで構成された粒子)で形成された画像などが挙げられる。記録シートに記録された画像は、加熱により転写層に転写され、通常、記録シートと転写シートの転写層とを接触させて加熱することにより、転写シートの転写層に転写される。なお、記録シートは、通常、画像が形成された面において転写層と接触する。

[0157] 記録シートに記録された画像を転写層に熱転写する方法は、非剥離方式の熱転写方法(前記昇華性画像を昇華転写する方法や、離型処理した記録シートに形成された前記熱溶融転写性画像を熱溶融転写する方法など)であってもよく、剥離方式の熱転写方法(前記各種記録方式で画像が記録された記録シートの受像層を熱溶融転写する方法など)であってもよい。これらのうち、非剥離方式の熱転写方法(特に、前記昇華性画像を昇華転写する方法や、離型処理した記録シートに記録されたトナ

一画像を熱溶融転写する方法など)が好ましい。

- [0158] 熱転写における加熱方法としては、特に限定されないが、例えば、転写シートの転写層と記録シートとを接触させ、加熱部材(例えば、アイロンなどの加熱摺動部材や、ヒートプレス機など)を用いて加熱する方法を用いることができる。このような方法により、予め形成された記録シートの画像のみを、転写シートの転写層に熱転写することができる。加熱温度は、画像を形成するインクの種類に応じて選択できるが、例えば、120〜300℃、好ましくは140〜250℃、好ましくは140〜200℃程度である。加熱時間は、例えば、5秒〜1分、好ましくは10秒から1分程度である。加熱部材を用いて加熱とともに、加圧してもよく、その圧力は、例えば、500〜50,000Pa、好ましくは1000〜30,000Pa程度である。例えば、非剥離方式の転写方法において、このような方法で記録シートを加熱及び加圧すると、昇華性画像の場合は、昇華性着色剤が昇華して転写層に転写され、熱溶融性画像の場合は、記録シートに融着した熱溶融性インクやトナーが、転写層に溶融転写される。このように、予め画像を形成した記録シートを転写層に接触させて加熱するという簡便な方法で転写するため、被転写体に転写層を転写した後であっても、被転写体の種類(例えば、その形状や材質)に拘わらず、鮮明な画像を形成できる。

[0159] [被転写体]

本発明の転写シートは、柔軟性及び強度を併せ持つため、様々な被転写体に強固な接着力で転写することが可能である。被転写体としては、繊維、紙、木材、プラスチック、セラミックス、金属などの種々の材料で形成された二次元又は三次元構造物が利用できる。さらに、本発明の転写シートは、柔軟性に優れるため、布帛(例えば、Tシャツなど)、プラスチックフィルム・シート又は紙などを被転写体として利用してもよい。特に、本発明の転写シートは、隠蔽性(特に白色隠蔽性)に優れるため、被転写体の色の如何に拘わらず、隠蔽層の上に鮮明な画像を形成できる。従って、前記被転写体の中でも、濃色の被転写体に好ましく用いられる。濃色の被転写体としては、被転写体固有の色が濃色の被転写体でも、濃色に染色又は着色された被転写体でもどちらでもよい。濃色には、黒色、灰色、紺色、青色などの色(例えば、明度0〜5、好ましくは0〜3程度の色)が含まれる。

産業上の利用可能性

- [0160] 本発明は、繊維、紙、木材、プラスチック、セラミックス、金属などの種々の材料で形成された二次元又は三次元構造物などの被転写体、特に濃色に着色又は染色された被転写体に転写する転写シートとして有効である。

実施例

- [0161] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、文中、特に断わりのない限り、「部」は重量基準である。また、実施例及び比較例で得られた転写シートの各層の各成分の内容、記録シートの内容、及び転写シートの各種特性の評価法は次の通りである。

- [0162] [転写シートの各層の各成分の内容]

(接着層)

ポリエステル系ウレタン樹脂溶液A:大日精化工業(株)製、レザミンUD1305、溶剤:ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン=40/60(重量比)、固形分50重量%、軟化温度95℃

ポリエステル系ウレタン樹脂溶液B:大日精化工業(株)製、レザミンME3119LP、溶剤:ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン=35/65(重量比)、固形分34重量%、軟化温度135℃

ポリエステル系ウレタン樹脂溶液C:大日精化工業(株)製、レザミンME3139LP、溶剤:ジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン=40/60(重量比)、固形分30重量%、軟化温度165℃

エチレンアクリル酸樹脂エマルジョン(エチレン系樹脂エマルジョンD):東邦化学(株)製、ハイテックE8776、固形分25重量%、軟化温度75℃。

- [0163] (隠蔽層)

酸化チタン含有カーボネート系ウレタン樹脂溶液A:大日精化工業(株)製、セイカセブンBS012(S)ホワイト、酸化チタンの分散粒径0.2 μ m、ウレタン系樹脂/酸化チタン=9/1(重量比)、溶剤:ジメチルホルムアミド、固形分55重量%

酸化チタン含有カーボネート系ウレタン樹脂溶液B:大日精化工業(株)製、セイカセブンDNT9094ホワイト、酸化チタンの分散粒径0.2 μ m、ウレタン系樹脂/酸化

チタン＝1／9(重量比)、溶剤：イソプロパノール／トルエン＝50／50(重量比)、固形分55重量%

ポリエステル系ウレタン樹脂溶液C：大日精化工業(株)製、レザミンME3119LP、溶剤：ジメチルホルムアミド／メチルエチルケトン＝35／65(重量比)、固形分34重量%、軟化温度135℃

カーボネート系ウレタン樹脂溶液D：大日精化工業(株)製、レザミンNE-302HV、溶剤：イソプロパノール／トルエン＝50／50(重量比)、固形分35重量%、軟化温度135℃

酸化チタン分散液E：酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークR-930)と、ポリエステル系ウレタン樹脂溶液Cとを、ウレタン樹脂／酸化チタン＝9／1(重量比)との割合で、ビーズミルで60分間攪拌混合して得た分散液、固形分56重量%、酸化チタンの分散粒径0.2 μm

酸化チタン分散液F：酸化チタン(石原産業(株)製、タイペークR-930)と、ポリエステル系ウレタン樹脂溶液Cとを、ウレタン樹脂／酸化チタン＝9／1(重量比)との割合で、スリーワンモーターに取り付けた攪拌翼で500rpm×10分間攪拌混合して得た分散液、固形分56重量%、酸化チタンの分散粒径12 μm

ウレタン変性脂肪族ポリイソシアネートG：住友バイエルウレタン(株)製、スミジュールHT、ポリイソシアネート成分75重量%及び酢酸エチル25重量%で構成された溶液。

[0164] (アンカー層)

カチオン性カーボネート系ウレタンエマルジョンA：第一工業製薬(株)製、F-8559D、固形分26重量%。

[0165] (受像層)

染料定着剤A：センカ(株)製、PCQ-1、ポリメタクリル酸トリメチルアミノエチル・メチル硫酸塩、固形分20重量%水溶液

染料定着剤B：センカ(株)製、パピオゲンP-109、ベンジルアルキルアンモニウムクロライド、固形分30重量%水溶液

カチオン性ポリウレタン系樹脂エマルジョンC：大日本インキ化学工業(株)製、パテ

ラコールCD-004、固形分30重量%

ポリウレタン系樹脂エマルジョンD:新中村化学(株)製、SPレジンME-307

ポリアミド12粒子E:ダイセル・デグサ(株)製、ベスタメルト430-P06、吸油量45ml/100g、融点110℃、平均粒径60 μ m

ポリアミド6/12粒子F:アトフィナジャパン(株)製、オルガソール3501EX D NA T-1、吸油量212ml/100g、融点142℃、平均粒径10 μ m

ポリアミド12粒子G:ダイセル・デグサ(株)製、ベスタメルト640-P1、融点76℃、平均粒径100 μ m

ポリウレタン樹脂粒子H:大日本インキ化学工業(株)製、バーノックCFB-100、ガラス転移温度-12℃、軟化点135℃、平均粒径20 μ m

シリカ粒子I:トクヤマ(株)製、ファインシールX-45、平均粒径5 μ m

ポリウレタン系樹脂エマルジョンJ:(株)ゼネカ製、NEOREZR960。

[0166] (離型層)

シリコーン変性アクリル系樹脂A:昭和電工(株)製、サンフレールLS230

ポリイソシアネート系架橋剤B:住友バイエルウレタン(株)製、スミジュールN3300

シリカ粒子C:水澤化学(株)製、ミズカシルP78A、平均粒径3 μ m。

[0167] [記録シートの内容]

(記録シート1)

カラーコピー機(キヤノン(株)製、商品名「PIXEL G CLC-1110」)を用いて、転写ペーパー(林化学工業(株)製、商品名「SH-80」、A4サイズ、離型処理紙)にトナーによる記録画像を形成した。得られたシートを記録シート1とする。

[0168] (記録シート2)

インクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)製、商品名「MJ2200C」)に、インクジェットプリンター用熱昇華性インク(友貴(株)製、商品名「昇染工房インク」)を装着し、インクジェットプリンター用紙(セイコーエプソン(株)製、商品名「PM写真紙」、A4サイズ)に記録画像を形成した。得られたシートを記録シート2とする。

[0169] [印刷性1]

水性染料インクを使用するインクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)製、PM-

900C)を使用し、受像層に、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(K)インクを用い、所定の絵柄を印字し、記録画像を形成した転写シートについて、インクのにじみ状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

[0170] ○:にじみがない

△:微小なにじみがある

×:にじみがある。

[0171] [印刷性2]

ソフト溶剤顔料インク(グリコール系有機溶媒に顔料を分散した顔料インク)を使用するインクジェットプリンター(ローランドディー・ジー(株)製、SP-300)を使用し、転写層(受像層又は隠蔽層)に、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(K)インクを用い、所定の絵柄を印字し、記録画像を記録した転写シートについて、インクのにじみ状態を目視で観察し、下記の基準で評価した。

[0172] ○:にじみがない

△:微小なにじみがある

×:にじみがある。

[0173] [転写性1]

印刷性1と同様の方法で転写シートに、記録画像を記録した。この転写シートから離型紙(基材)を剥がして表出した接着層と、黒色ポリエチレンテレフタレート(PET)及び綿の混合布地[黒色PET/綿=50/50(重量比)]で構成されたTシャツとを接触させた。受像層側から、両面をシリコーン処理した離型紙を介して、アイロンを用いて、温度180℃、圧力10g/cm²(980Pa)で4分間熱をかけて、記録画像を布地に転写し、転写性を下記の基準で評価した。

[0174] ○:転写部が布地と完全に密着している

△:転写部が布地に接着しているが、ところどころ未接着部分がある

×:転写部が布地と大部分で未接着である。

[0175] [転写性2]

印刷性2と同様の方法で記録画像を形成した転写シートについて、転写性1と同様に転写性を評価した。

[0176] [転写性3]

実施例27～30及び比較例8において、転写シートから離型紙(基材)を剥がして表出した接着層と、黒色ポリエチレンテレフタレート(PET)及び綿の混合布地[黒色PET/綿=50/50(重量比)]で構成されたTシャツとを接触させた。転写層側から、両面をシリコーン処理した離型紙を介して、アイロンを用いて、温度140℃、圧力10g/cm²(980Pa)で4分間熱をかけて、転写層を布地に転写した。さらに、記録シートと、転写層とを接触させて、温度180℃、圧力10g/cm²(980Pa)で4分間熱をかけて、記録シートの画像を転写層に熱転写した。転写層の布地に対する転写性を下記の基準で評価した。

[0177] ○:転写層が布地と完全に密着している

△:転写層が布地に接着しているが、ところどころ未接着部分がある

×:転写層が布地と大部分で未接着である。

[0178] [画像形成性]

実施例27～30及び比較例8において、記録シート上における画像、及び記録シートから熱転写された転写シート上における画像について、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(B)ベタ画像部の反射色濃度(発色濃度)を反射式マクベス色濃度計(サカタインクス(株)製、RD-1200)で測定し、各色の平均値を算出した後、記録シートの色濃度に対する転写シートの色濃度の比率を求めて、下記の基準で評価した。

[0179] ○:記録シートの色濃度に対して、転写シートの色濃度が30%以上

×:記録シートの色濃度に対して、転写シートの色濃度が30%未満。

[0180] [風合い]

転写性の評価方法において、記録画像を転写したTシャツについて、下記の基準で風合いを評価した。

[0181] ○:柔らかく転写部が気にならない

△:ややごわごわする

×:硬く転写部が気になる。

[0182] [隠蔽性]

転写性の評価方法において、記録画像を転写したTシャツの転写部について、記録画像が転写されていない部分を色彩色差計(ミノルタ(株)製、CR2000)を用いて、白色度L値を測定し、下記の基準で評価した。

- [0183] ○:L値が92以上
 △:L値が88以上92未満
 ×:L値が88未満。

[0184] [離型性]

実施例27〜30及び比較例8において、接触させた記録シートと転写シートとの離型性について、下記の基準で評価した。

- [0185] ○:転写シートを破損することなく、離型できた
 ×:離型すると転写シートが破損するか、又は離型できなかった。

[0186] [耐洗濯性1]

転写性の評価方法において、記録画像を転写したTシャツについて、家庭用洗濯機(三洋電機(株)製)を用いて、温度40℃の温水に市販の洗剤を1g/リットルの濃度で添加し、洗い15分、濯ぎ20分、脱水5分のサイクルを5サイクル行った。色濃度は、反射式マクベス濃度計(サカタインクス(株)製、RD-1200)を用いて、洗濯前後で各色有色部で10箇所を測定した。そして、その平均色濃度をそれぞれ洗濯前色濃度、洗濯後色濃度として、下記式により色濃度保持率を算出して、下記基準で洗濯の色落ち度合いを評価した。

- [0187] 色濃度保持率=(洗濯後色濃度/洗濯前色濃度)×100 (%)

(評価基準)

- :色濃度保持率が90%以上
 △:色濃度保持率が80%以上90%未満
 ×:転写部の剥離が多く測定不能。

[0188] [耐洗濯性2]

耐洗濯性1と同様に洗濯した後、転写部を目視で観察し、下記の基準で洗濯耐久性を評価した。

- [0189] ○:転写部に割れや剥離がない

△:転写部に割れや剥離が若干ある

×:転写部に割れや剥離が多数ある。

[0190] [破断伸度]

転写シートを15mm幅×15cmに切り出し、転写層を離型紙(基材)から剥がして、引張試験機(オリエンテック(株)製、テンシロンRTM-100)を用いて、チャック間距離10cmで前記転写層を取り付け、引張速度300mm/分で試験を行い、下記の基準で評価した。

[0191] ○:100%以上

△:30%以上100%未満

×:30%未満。

[0192] [作業環境濃度]

ガスクロマトグラフ/質量分析法(GC/MS法)を利用し、以下の条件でベンジルクロライド量を測定した。

[0193] 分析方法:

(1)抽出液の調製

シート約3gをクロロホルム40mlに浸漬し、所定の温度(室温)で1時間超音波処理した後、遠心分離し、抽出液を調製した。

[0194] (2)GC/MS及びGC/MS分析条件

Py(熱分解)部条件

使用機器:Py-2010D(フロンティア・ラボ社製)

加熱温度:180℃

加熱時間:5分

加熱時雰囲気ガス:合成エア(Air) (N₂:80%、O₂:20%)

インターフェイス温度:280℃。

[0195] GC部条件

使用機器:GC/MS QP-5050A(GC-17A)((株)島津製作所製)

カラム:DB-624(J&W社製)

(I. D. 0.53mm×L30m, df. 3.0 μm)

温度: カラム80℃(1分)→10℃/分→160℃(0分)→20℃/分→220℃(0分)

インジェクター: 280℃

インターフェイス: 280℃

ヘッド圧: 5kPa

キャリアガス: He (N60)。

[0196] MS部条件(SCAN)

イオン化: EI

イオン化電圧: 70eV

サンプリングレート: 0.25秒

モニターイオン: ベンジルクロライド $m/z=91(126)$

ゲイン: 1.5kV。

[0197] 上記の条件によりシート中(クレイコートした紙(基材)は含まず)に含有されるベンジルクロライドの定量を行い、その定量結果に基づいて、サイズA4版の画像記録シート16枚から発生すると予想される量を算出し、作業空間(容積10m³)でのベンジルクロライド濃度を算出した。なお、ベンジルクロライドの分子量を161.0、標準状態での気体の体積を22.4リットルとして計算した。

[0198] 実施例1～11及び比較例1～4

クレイコートした後、シリコンコートした紙(坪量90g/m²、厚み90μm)の上に、表1に示す接着層用塗布液を塗布し、接着層を有するシートを得た。接着層塗布液は、ジメチルホルムアミドを添加して、固形分を35重量%に調整した塗布液である。次に、この接着層の上に、表1に示す隠蔽層用塗布液を塗布し、隠蔽層を形成した。隠蔽層塗布液は、メチルエチルケトン[実施例2、4、5、7、8及び11は、イソプロパノール及びトルエンの混合溶媒(イソプロパノール/トルエン=50/50(重量比))の混合溶媒]を添加して、固形分を30重量%に調整した塗布液である。この隠蔽層の上に、表1に示すアンカー層塗布液を塗布し、アンカー層を形成した。アンカー層塗布液は、水を添加して、固形分を20重量%に調整した塗布液である。さらに、このアンカー層の上に、表1に示す受像層塗布液を塗布し、転写シートを得た。受像層塗布液は、水を添加して、固形分を30重量%に調整した塗布液である。なお、実施例

4〜6及び8では、アンカー層及び受像層を形成せず、比較例1では、接着層を形成せず、比較例2では、接着層、アンカー層及び受像層を形成せず、比較例3では、接着層及びアンカー層を形成せず、比較例4では、隠蔽層を形成しなかった。得られた転写シートの評価結果を表1に示す。

[0199] [表1]

		実施例											比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
接着層処方 (重量部)	カチオン性接着剤A	65	65	65	65	65	65	65	65	—	65	65	—	—	—	65
	カチオン性接着剤B	35	35	35	35	35	35	35	35	—	35	35	—	—	—	35
隠蔽層処方 (重量部)	シリコン系樹脂A	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
	乾燥塗布量 (g/m ²)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	—	—	—	35
	酸化ビタ/樹脂溶液A	65	—	—	65	—	—	—	—	65	64	—	65	65	100	—
	酸化ビタ/樹脂溶液B	—	65	—	—	65	—	64	64	—	—	98.5	—	—	—	—
	カチオン性接着剤C	35	—	—	35	—	—	—	—	35	—	—	35	35	—	—
	カチオン性接着剤D	—	35	—	—	35	—	34.5	34.5	—	—	—	—	—	—	—
	酸化ビタ/分散液E	—	—	100	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	酸化ビタ/分散液F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	シリコン系樹脂G	—	—	—	—	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5	—	—	—	—
	TiO ₂ 含量 (重量%)	58.5	58.5	60	58.5	58.5	60	57.6	57.6	58.5	60	88.7	58.5	58.5	90	—
アンカー層処方 (重量部)	乾燥塗布量 (g/m ²)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	—
	カチオン性カチオン性接着剤A	100	100	100	—	—	—	100	—	100	100	100	100	—	—	100
受像層処方 (重量部)	乾燥塗布量 (g/m ²)	5	5	5	—	—	—	5	—	5	5	5	5	—	—	5
	染料定着剤A	4	4	4	—	—	—	4	—	4	4	4	4	—	—	4
	カチオン性カチオン性接着剤B	4	4	4	—	—	—	4	—	4	4	4	4	—	—	4
	カチオン性接着剤C	3	3	3	—	—	—	3	—	3	3	3	3	—	—	3
	シリコン系樹脂D	36	36	36	—	—	—	36	—	32	32	32	36	—	—	36
	シリコン系樹脂E	10	10	10	—	—	—	10	—	3	3	3	10	—	—	10
	シリコン系樹脂F	2	2	2	—	—	—	2	—	2	2	2	2	—	—	2
	シリコン系樹脂G	41	41	41	—	—	—	41	—	41	37	37	41	—	—	41
	カチオン性接着剤H	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	—	—	—	—
	シリコン系樹脂I	30	30	30	—	—	—	30	—	30	30	30	30	—	—	30
評価	乾燥塗布量 (g/m ²)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	印刷性1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	印刷性2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	転写性2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	風合い	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	△	○	○	○	○
	隠蔽性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐洗濯性1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐洗濯性2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	破断伸度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○

表1の結果から明らかなように、実施例1〜11の転写シートは、各種特性のバランスが優れている。これに対して、比較例1〜3の転写シートは、転写性、耐洗濯性及び破断伸度が低く、比較例4の転写シートは、隠蔽性が低い。

[0200] 実施例12〜13及び比較例5〜6

クレイコートした後、シリコンコートした紙(坪量90g/m²、厚み90 μm)の上に、

表2に示す接着層用塗布液を塗布し、接着層を有するシートを得た。接着層塗布液は、ジメチルホルムアミドを添加して、固形分を35重量％に調整した塗布液である。次に、この接着層の上に、表2に示す隠蔽層用塗布液を塗布し、隠蔽層を形成した。隠蔽層塗布液は、メチルエチルケトンを添加して、固形分を30重量％に調整した塗布液である。この隠蔽層の上に、表2に示すアンカー層塗布液を塗布し、アンカー層を形成した。アンカー層塗布液は、水を添加して、固形分を20重量％に調整した塗布液である。さらに、このアンカー層の上に、表2に示す受像層塗布液を塗布し、転写シートを得た。受像層塗布液は、水を添加して、固形分を30重量％に調整した塗布液である。なお、比較例5では、隠蔽層及びアンカー層を形成せず、比較例6では、接着層及び隠蔽層を形成しなかった。得られた転写シートの評価結果を表2に示す。

[0201] [表2]

表2

		実施例		比較例	
		12	13	5	6
接着層処方 (重量部)	ウレタン樹脂溶液 A	80	80	80	—
	ウレタン樹脂溶液 B	20	20	20	—
	乾燥塗布量 (g/m ²)	35	35	35	—
隠蔽層処方 (重量部)	酸化チタン樹脂溶液 A	65	65	—	—
	ウレタン樹脂溶液 C	35	35	—	—
	TiO ₂ 含量 (重量%)	58.5	58.5	—	—
	乾燥塗布量(g/m ²)	40	40	—	—
アクリル層処方 (重量部)	脂肪性ウレタンアクリレート A	100	100	—	100
	乾燥塗布量 (g/m ²)	5	5	—	5
受像層処方 (重量部)	染料定着剤 A	—	—	4	—
	染料定着剤 B	5	4	—	8
	脂肪性ウレタンアクリレート C	—	4	4	8
	ウレタンアクリレート D	3	3	3	4
	ポリミド 12 粒子 E	36	32	55	—
	ポリミド 6/12 粒子 F	13	3	30	—
	ポリミド 12 粒子 G	2	2	4	—
	ウレタン粒子 H	41	37	—	80
	シリカ 粒子 I	—	15	—	—
	乾燥塗布量 (g/m ²)	30	30	30	30
評価	印刷性 1	○	○	○	×
	転写性 1	○	○	○	×
	風合い	○	○	○	○
	隠蔽性	○	○	—	—
	耐洗濯性 1	○	○	△	×
	耐洗濯性 2	○	○	×	×

表2の結果から明らかなように、実施例12～13の転写シートは、各種特性のバランスが優れている。これに対して、比較例5の転写シートは、耐洗濯性が低く、比較例6の転写シートは、印刷性、転写性及び耐洗濯性が低い。

[0202] 実施例14～26及び比較例7

クレイコートした後、シリコンコートした紙(坪量90g/m²、厚み90μm)の上に、表3に示す接着層用塗布液を塗布し、接着層を有するシートを得た。接着層塗布液は、ジメチルホルムアミドを添加して、固形分を35重量%に調整した塗布液である。次に、この接着層の上に、表3に示す隠蔽層用塗布液を塗布し、隠蔽層を形成した。隠蔽層塗布液は、メチルエチルケトン添加して、固形分を30重量%に調整した塗

布液である。この隠蔽層の上に、表3に示すアンカー層塗布液を塗布し、アンカー層を形成した。アンカー層塗布液は、水を添加して、固形分を20重量％に調整した塗布液である。さらに、このアンカー層の上に、表3に示す受像層塗布液を塗布し、転写シートを得た。受像層塗布液は、水を添加して、固形分を30重量％に調整した塗布液である。なお、実施例16及び19ではアンカー層を形成せず、比較例7では隠蔽層及びアンカー層を形成しなかった。得られた転写シートの評価結果を表3に示す。

[0203] [表3]

		実施例													比較例	
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	7	
接着層処方 (重量部)	ウレタン樹脂塗液 A	80	65	65	80	80	80	80	80	80	80	—	80	80	80	
	ウレタン樹脂塗液 B	20	35	35	20	20	20	20	—	20	20	—	20	20	20	
	ウレタン樹脂塗液 C	—	—	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	
	ITP系樹脂 12 μ m ϕ 3/D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	
隠蔽層処方 (重量部)	乾膜塗布量 (g/m ²)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
	酸化チタン樹脂塗液 A	65	65	65	65	55	64	64	65	65	64	65	—	65	—	
	ウレタン樹脂塗液 C	35	35	35	35	45	34.5	34.5	35	35	34.5	35	—	35	—	
	酸化チタン分散液 F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	
アンカー層処方 (重量部)	シリコンコート G	—	—	—	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5	—	—	—	—	
	TiO ₂ 含量 (重量%)	58.5	58.5	58.5	58.5	49.5	57.6	57.6	58.5	58.5	57.6	58.5	60	58.5	—	
	乾膜塗布量 (g/m ²)	40	40	40	40	45	40	40	40	40	40	40	40	40	—	
	紫外線透過率 370nm ϕ 3/A	100	100	—	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	—	
受像層処方 (重量部)	乾膜塗布量 (g/m ²)	5	5	—	15	5	—	5	5	5	5	5	5	5	—	
	染料定着剤 A	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	—	4	
	染料定着剤 B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	紫外線透過率 370nm ϕ 3/C	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	ウレタン樹脂 3/D	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	シリコンコート 12 粒子 E	36	36	36	36	36	36	36	36	36	32	36	36	36	36	
	シリコンコート 6/12 粒子 F	10	10	10	10	10	10	10	10	3	3	10	10	10	10	
	シリコンコート 12 粒子 G	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	ウレタン樹脂 H	41	41	41	41	41	41	41	41	37	37	41	41	41	41	
	シリコンコート I	—	—	—	—	—	—	—	—	15	15	—	—	—	—	
	乾膜塗布量 (g/m ²)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	転写性 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
評価	照合	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	隠蔽性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	
	耐洗濯性 1	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	
	耐洗濯性 2	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	
	作業環境温度 (ppm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	9.8	0.4	

表3の結果から明らかなように、実施例14〜26の転写シートは、各種特性のバランスが優れている。これに対して、比較例7の転写シートは、隠蔽性が低い。

[0204] 実施例27〜30及び比較例8

クレイコートした後、シリコンコートした紙(坪量 $90\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $90\mu\text{m}$)の上に、表4に示す接着層用塗布液を塗布し、接着層を有するシートを得た。接着層塗布液は、ジメチルホルムアミドを添加して、固形分を35重量%に調整した塗布液である。次に、この接着層の上に、表4に示す隠蔽層用塗布液を塗布し、隠蔽層を形成した。隠蔽層塗布液は、イソプロパノール及びトルエンの混合溶媒[イソプロパノール/トルエン=50/50(重量比)](比較例8はメチルエチルケトン)を添加して、固形分を30重量%に調整した塗布液である。この隠蔽層の上に、表4に示す受像層塗布液を塗布し、乾燥厚み $5\mu\text{m}$ の受像層を形成した。さらに、この受像層の上に、表4に示す離型層塗布液を塗布し、乾燥厚み $5\mu\text{m}$ の離型層を形成し、転写シートを得た。なお、実施例27及び28では受像層及び離型層を形成せず、実施例29では受像層を形成せず、比較例8では接着層、受像層及び離型層を形成しなかった。得られた転写シートの評価結果を表4に示す。

[0205] [表4]

表4

		実施例				比較例
		27	28	29	30	8
接着層処方 (重量部)	ウタン樹脂溶液 A	65	65	65	65	—
	ウタン樹脂溶液 B	35	35	35	30	—
	乾燥塗布量 (g/m ²)	35	35	35	35	—
隠蔽層処方 (重量部)	酸化チタン樹脂溶液 A	—	—	—	—	65
	酸化チタン樹脂溶液 B	65	65	65	65	—
	ウタン樹脂溶液 C	—	—	—	—	35
	ウタン樹脂溶液 D	35	35	35	35	—
	TiO ₂ 含量 (重量%)	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5
	乾燥塗布量(g/m ²)	40	40	40	40	40
受像層処方 (重量部)	ウタン/マルジオン J	—	—	—	100	—
	乾燥厚み (μm)	—	—	—	5	—
離型層処方 (重量部)	シリコン変性アクリル樹脂 A	—	—	20	20	—
	ポリイソシアネート架橋剤 B	—	—	3	3	—
	シリカ粒子 C	—	—	15	15	—
	酢酸エチル	—	—	25	25	—
	乾燥厚み (μm)	—	—	5	5	—
記録シートの種類		1	2	2	2	1
評価	転写性 3	○	○	○	○	×
	画像形成性	○	○	○	○	○
	風合い	○	○	○	○	—
	隠蔽性	○	○	○	○	○
	離型性	○	○	○	○	○
	耐洗濯性 1	○	○	○	○	—
	耐洗濯性 2	○	○	○	○	—
	破断点伸度	○	○	○	○	×

表4の結果から明らかなように、実施例27～30の転写シートは、各種特性のバランスが優れている。これに対して、比較例8の転写シートでは、接着層がないため、Tシャツに転写できない。

請求の範囲

- [1] 基材と、この基材に対して剥離可能な転写層とで構成された転写シートであって、転写層が、基材の一方の面に形成された接着層と、この接着層の上に形成され、かつ隠蔽剤及び架橋性基を有していてもよいバインダー樹脂を含む隠蔽層とで構成されており、転写層の破断点伸度が30%以上である転写シート。
- [2] 隠蔽層が、白色顔料及びイソシアネート基を有していてもよいウレタン系樹脂で構成されている請求項1記載の転写シート。
- [3] 白色顔料が平均粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の酸化チタンである請求項2記載の転写シート。
- [4] 隠蔽剤とバインダー樹脂との割合(重量比)が、前者/後者=30/70〜90/10であり、隠蔽層側から測定した白色度(L値)が88以上である請求項1記載の転写シート。
- [5] 接着層が、ウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂及びオレフィン系樹脂から選択された少なくとも一種のホットメルト接着性樹脂で構成されている請求項1記載の転写シート。
- [6] 接着層が、軟化点70〜180℃のウレタン系樹脂及び融点70〜120℃のオレフィン系樹脂から選択された少なくとも一種のホットメルト接着性樹脂で構成されている請求項1記載の転写シート。
- [7] 接着層及び隠蔽層の各層に、少なくともウレタン系樹脂が含まれている請求項1記載の転写シート。
- [8] 接着層が、軟化点70〜120℃のウレタン系樹脂、及び融点120℃を超えて180℃以下のウレタン系樹脂で構成され、隠蔽層が、平均粒径 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 以下の酸化チタン及びウレタン系樹脂で構成され、前記隠蔽層において、酸化チタンとウレタン系樹脂との割合(重量比)が、前者/後者=35/65〜80/20であり、転写層の破断点伸度が30〜200%である請求項1記載のシート。
- [9] 隠蔽層の上に、受像層が形成された請求項1記載の転写シート。
- [10] 受像層が、塩化ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂及びウレタン系樹脂から選択された少なくとも一種の軟質樹脂で構成されている請求項9記載の転写シート。
- [11] 受像層が、少なくともウレタン系樹脂粒子で構成されている請求項9記載の転写シ

ート。

- [12] ウレタン系樹脂粒子が、ウレタン樹脂粒子及びポリウレタン尿素樹脂粒子から選択された少なくとも一種である請求項11記載の転写シート。
- [13] 受像層が、さらにホットメルト接着性粒子を含む請求項11記載の転写シート。
- [14] ホットメルト接着性粒子が、ポリアミド系樹脂粒子である請求項13記載の転写シート。
。
- [15] 受像層が、所定の加熱温度で形成されるとともに、ウレタン系樹脂粒子が、前記加熱温度を超える軟化点を有し、かつホットメルト接着性粒子が、前記加熱温度以下の軟化点を有する請求項13記載の転写シート。
- [16] 受像層が、少なくとも多孔質樹脂粒子で構成されている請求項9記載の転写シート。
。
- [17] 受像層が、さらにバインダー樹脂及び染料定着剤を含み、かつ各成分の割合が、バインダー樹脂100重量部に対して、ウレタン系樹脂粒子10～10000重量部、ホットメルト接着性粒子10～10000重量部、染料定着剤1～200重量部であるシートであって、転写層がインクジェット記録方式で画像を形成可能である請求項13記載の転写シート。
- [18] 染料定着剤が脂肪族染料定着剤である請求項17記載の転写シート。
- [19] 接着層、隠蔽層及び受像層の各層に、少なくとも同系統の樹脂が含まれている請求項9記載の転写シート。
- [20] 隠蔽層と受像層との間に、アンカー層が形成されている請求項9記載の転写シート。
。
- [21] アンカー層がカチオン性樹脂で構成されている請求項20記載の転写シート。
- [22] 接着層がウレタン系樹脂で構成され、隠蔽層がイソシアネート基を有してもよいウレタン系樹脂及び酸化チタンで構成され、受像層が、多孔質樹脂粒子、ウレタン系樹脂及び脂肪族染料定着剤で構成され、アンカー層がカチオン性ウレタン系樹脂で構成されている請求項20記載の転写シート。
- [23] 転写層が、予め画像が記録された記録シートの転写により画像を記録可能である請求項1記載の転写シート。

- [24] 記録シートに対して転写層の表面が離型性を有している請求項23記載の転写シート。
- [25] 記録シートが、昇華性又は熱溶融転写性の画像を予め記録している請求項23記載の転写シート。
- [26] 着色した被転写体への転写による画像形成に用いられる請求項1記載の転写シート。
- [27] 基材の一方の面に、この基材に対して剥離可能な接着層を形成した後、この接着層の上に隠蔽層を形成する請求項1記載の転写シートの製造方法。
- [28] 請求項1記載の転写シートから基材を剥離する工程と、接着層と被転写体とを接触させて、被転写体に転写層を転写する工程とを含む画像形成方法であって、前記転写層に画像を記録することにより、被転写体に画像を形成する方法。